

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-155343

(43)Date of publication of application : 27.05.2003

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C08G 59/40
// C09J179/08

(21)Application number : 2001-353834

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.2001

(72)Inventor : ITO TAKU

(54) POLYIMIDE RESIN AND POLYIMIDE RESIN COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide resin and a polyimide resin composition that can be used in flexible printed circuit boards, build-up plates and TAB tapes and has excellent properties, e.g. processability, low moisture absorption, high adhesion and environmental resistance.

SOLUTION: 3,4'-Oxydiphthalic acid anhydride and 3,3'-oxydiphthalic acid anhydride are used as specific acid dianhydrides and they are reacted with a specific diamine to produce the polyimide resin. The polyimide resin composition comprises the polyimide resin and a thermosetting resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-155343

(P2003-155343A)

(43) 公開日 平成15年5月27日 (2003.5.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 3 6
59/40		59/40	4 J 0 4 0
// C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z 4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-353834(P2001-353834)

(22) 出願日 平成13年11月19日 (2001.11.19)

(71) 出願人 000000941

鯉淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 伊藤 卓

滋賀県大津市仰木の里 4-7-15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド樹脂及びポリイミド樹脂組成物

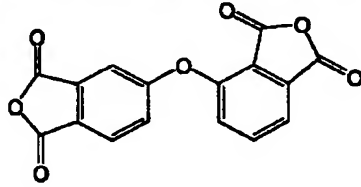
(57) 【要約】

【課題】フレキシブルプリント配線板、ビルドアップ基板、T A B用テープなどに用いることができ、比較的低温で接着可能な優れた加工性、低吸水性、高接着性、耐環境性等の諸特性が優れたポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物を提供すること。

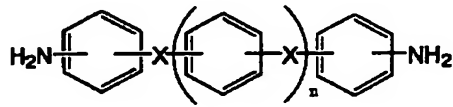
【解決手段】特定の酸二無水物として3, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3'-オキシジフタル酸無水物を用い特定のジアミンからなるポリイミド樹脂および該ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂からなるポリイミド樹脂組成物とすることにより上記課題を解決しうる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に等モルの酸二無水物成分とジアミン成分を反応させて得られるポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミド樹脂において、酸二無水物成分として（化1）で表わされる1種または2種の酸二

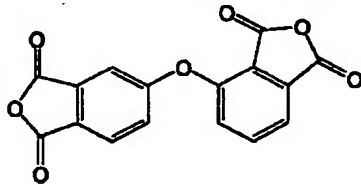


【化2】

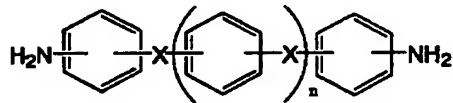


（式中、Xは独立または異なって、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を示す。mおよびnは0以上5以下の整数である。）

【請求項2】 ジアミン成分として、さらに水酸基およ



【化4】



（式中、Xは独立または異なって、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を示す。mおよびnは0以上5以下の整数である。）

【請求項4】 ジアミン成分としてさらに、水酸基および／またはカルボキシル基を有するジアミン成分を含むことを特徴とする請求項3記載のポリイミド樹脂組成物。

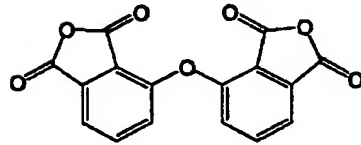
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物に関するものであり、更には詳しくは優れた加工性、低吸水性、高接着性、耐環境性を有するポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物に関するものである。フレキシブルプリント配線板の接

無水物を含み、ジアミン成分として（化2）で表わされるジアミン成分を含むことを特徴とするポリイミド樹脂。

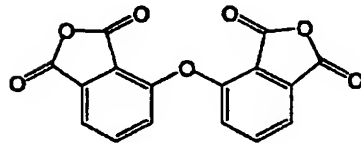
【化1】



び／またはカルボキシル基を有するジアミン成分を含むことを特徴とする請求項1記載のポリイミド樹脂。

【請求項3】 実質的に等モルの酸二無水物成分とジアミン成分を反応させて得られるポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂を含むポリイミド樹脂組成物において、ポリイミド樹脂の酸二無水物成分として（化3）で表わされる1種または2種の酸二無水物を含み、ジアミン成分として（化4）で表わされるジアミン成分を含むことを特徴とするポリイミド樹脂組成物。

【化3】



pe Automated Bonding) 用接剤等の各種電気絶縁材料・接着剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それらに伴って用いられる電子部品に対する小型化、軽量化が求められてきている。そのため半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料または配線部品も、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められるようになってきた。特に、COL（チップ・オン・リード）パッケージおよびLOC（リード・オン・チップ）パッケージ、半導体パッケージ用基板、MCM（Multi Chip Module）用基板、フレキシブルプリント配線板、TAB等の層間絶縁材、接着剤として好適に用いることができる、優れた加工性、低吸水性、高接着性、耐環境性等を示す材料が求められている。

【0003】従来、これら用途に用いられる層間絶縁材、接着剤等において、良好な機械的特性や耐熱特性、絶縁特性を示す接着剤として、アクリル系、フェノール系、エポキシ系、ポリイミド系等の接剤が知られている。

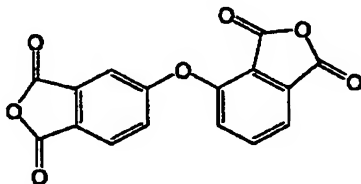
【0004】ところが、接着性に優れているフェノール

系およびエポキシ系の接着剤は、柔軟性に劣る。柔軟性に優れているアクリル系の接着剤は耐熱性が低いという問題が生じていた。

【0005】

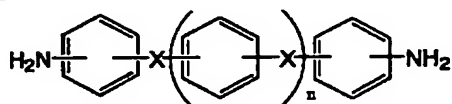
【発明が解決しようとする課題】 これらを解決するために、ポリイミドが用いられている。ポリイミドは、種々の有機ポリマーの中でも耐熱性に優れているため、宇宙、航空分野から電子通信分野まで幅広く用いられ、接着剤としても用いられている。しかし耐熱性の高いポリイミド系接着剤は、接着するために300℃前後の高温と高圧力を要し、接着力もそれほど高いとはいえない。また、従来のポリイミド系接着剤は吸水率が高く、例えば、このポリイミド系接着剤を使用したフレキシブルプリント配線板を半田浴に浸漬する際、膨れ等を生じやすいといった問題を有していた。

【0006】



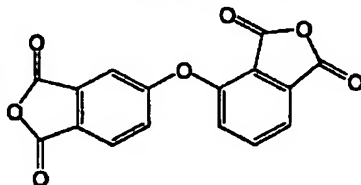
【0009】

【化6】



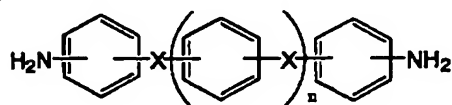
(式中、Xは独立または異なって、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を示す。mおよびnは0以上5以下の整数である。)

2) ジアミン成分として、さらに水酸基および/または



【0011】

【化8】



(式中、Xは独立または異なって、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を示す。mおよびnは0以上5

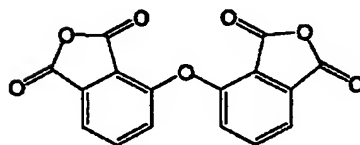
【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究の結果、特定の酸二無水物、特定のジアミン成分を用いてポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂組成物を製造することにより、優れた加工性、低吸水性、高接着性、耐環境性を有するポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物を得ることができ本発明に至った。

【0007】 すなわち本発明は、

1) 実質的に等モルの酸二無水物成分とジアミン成分を反応させて得られるポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミド樹脂において、酸二無水物成分として(化5)で表わされる1種または2種の酸二無水物を含み、ジアミン成分として(化6)で表わされるジアミン成分を含むことを特徴とするポリイミド樹脂。

【0008】

【化5】

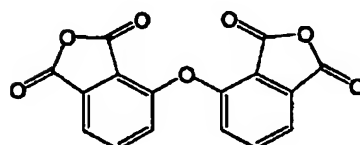


はカルボキシル基を有するジアミン成分を含むことを特徴とする1)記載のポリイミド樹脂。

3) 実質的に等モルの酸二無水物成分とジアミン成分を反応させて得られるポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂を含むポリイミド樹脂組成物において、ポリイミド樹脂の酸二無水物成分として(化7)で表わされる1種または2種の酸二無水物を含み、ジアミン成分として(化8)で表わされるジアミン成分を含むことを特徴とするポリイミド樹脂組成物。

【0010】

【化7】



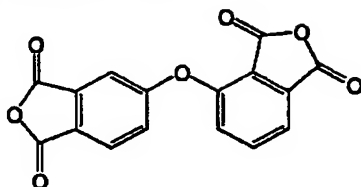
以下の整数である。)

4) ジアミン成分としてさらに、水酸基および/またはカルボキシル基を有するジアミン成分を含むことを特徴とする3)記載のポリイミド樹脂組成物。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明のポリイミド樹脂は、特定の酸二無水物、特定のジアミン成分を用いること、および本発明のポリイミド樹脂組成物は、さらに熱硬化性樹脂を混合することにより得られる。酸二無水物に関して説明する。酸二無水物成分としては、(化9)で表わさ

れる3, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3'-オキシジフタル酸無水物を必須成分とする。

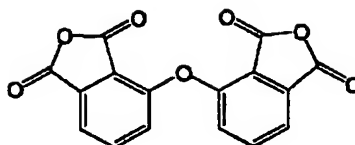


これらの酸二無水物を用いることにより得られるポリイミド樹脂の吸水率を低く抑えることができる。この理由として主鎖骨格中のイミド環の分極率が例えばピロメリット酸を用いて得られるポリイミドのイミド環の分極率と比べて小さくなったことが原因と考えている。また、通常のポリイミド樹脂は、加熱していくと弾性率が低下し、ある温度でさらに弾性率が低下する挙動を示すが、これらの酸二無水物を用いたポリイミド樹脂は加熱と共に起こる弾性率低下が小さく、さらにはある温度で急激に弾性率が低下する特性を有する。従って比較的低い温度で加工できるなど、優れた加工性を有すると共に、ある特定の温度までは耐熱性が高いという効果を示す。この理由としてこれらの酸二無水物を用いたポリイミド骨格において、オキシジフタル酸からなる2つのベンゼン環を結ぶ酸素原子とベンゼン環の共有結合を軸とする回転運動が一方のベンゼン環の2位の水素原子またはカルボニル基と残るベンゼン環のカルボニル基の立体障害により抑制され、温度上昇に伴う弾性率低下を抑えるが、ある特定の温度で先述の立体障害が少なくなることが原因と考えている。

【0014】本願発明はこれら特定の酸二無水物、即ち3, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3'-オキシジフタル酸無水物を必須成分とするが、これら以外の酸二無水物を併用することもできる。具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレントラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレントラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンジフ

【0013】

【化9】



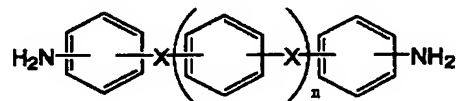
タル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等を例示することができるが本発明はこれらに限定されない。

【0015】吸水率を下げることができる、加工性がよくなるなどの点から、(化9)で表わされる酸二無水物は、全酸二無水物中、10~100モル%、好ましくは30~100、さらに50~100全酸二無水物中モル%含むことが好ましい。

【0016】次にジアミン成分について説明する。本発明においては(化10)で表わされるジアミン成分を必須とする。

【0017】

【化10】



(式中、Xは独立または異なって、-C(=O)-、-SO₂-、-O-、-S-、-(CH₂)_m-、-NHCOO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(=O)O-、または単結合を示す。mおよびnは0以上5以下の整数である。)

【0018】(化10)で表されるジアミンは、これらを単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。ここで、(化10)において、複数個のXは各繰返し単位間で同一であっても異なっても良く、各ベンゼン環には、メチル基やエチル基などの炭化水素基やBrやClなどのハロゲン基が導入されていても良い。

【0019】さらに、(化10)で表されるジアミン化合物中、メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物は、パラ位にアミノ基を有するジアミン化合物よりも溶解性に優れた熱可塑性ポリイミド樹脂を与えるので好ましい。

【0020】以上の説明の通り、本発明において、メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物を用いると、目的とするポリイミド樹脂の溶解性を向上させる効果が期待できるが、これを用いる場合は全ジアミン成分に対して50~100モル%がより好ましく、特に好ましくは80~100モル%である。

【0021】ここで(化10)で表されるジアミン化合物としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエ

ルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、1, 4-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン等が挙げられ、さらに(化10)で表されるジアミン化合物中、メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物としては、1, 1-ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] エタン、1, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] エタン、2, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] ケトン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] スルフィド、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] スルホン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス [3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル] ジフェニルエーテル等が挙げられる。また、(化10)で表されるジアミン化合物以外にもm-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン等を用いることも可能である。

【0022】一方、反応性を有するジアミンの使用も好ましい。反応性を有するジアミンとしては、3, 3'-ジヒドロキシー-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 5'-ジアミノ安息香酸等を挙げることができる。例えば3, 3'-ジヒドロキシー-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いたポリイミド樹脂には水酸基が導入されているので、熱硬化性樹脂であるエポキシ化合物、シアナートエステル化合物等との反応性を有する。従って本発明のポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂とを含有する樹脂組成物においては、架橋が進行し、耐熱性、およびPCT耐性に優れた接着剤の提供を可能にする。反応性を有するジアミンを多く用いると得られるポリイミド樹脂の溶解性を損なうおそれがあるので、好ましくは0~50モル%、更に好ましくは0~20モル%である。ポリイミド樹脂は、対応する前駆体ポリアミド酸重合体を脱水閉環して得られる。ポリアミド酸重合体は、酸二無水物成分とジアミン成分とを実質的に等モル反応させて得られる。ポリアミド酸溶液の生成反応に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N, N-ジメ

チルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができる。更に必要に応じて、これらの有機極性溶媒とはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素とを組み合わせることもできる。溶媒中で酸二無水物成分、ジアミン成分を混合攪拌することによりポリアミド酸溶液を得る。この反応の際の原料の添加順序、反応時間、反応温度は特に限定されない。

【0023】ポリアミド酸をイミド化する方法は、通常熱的に脱水する熱的方法、脱水剤を用いる化学的方法があるが、本発明のポリアミド酸重合体に好ましく適用されるイミド化の方法は、減圧下で加熱してイミド化する方法である。このイミド化の方法によれば、イミド化によって生成する水を積極的に系外に除去できるので、ポリアミド酸の加水分解を抑えることが可能で高分子量のポリイミドが得られる。またこの方法によれば、原料の酸二無水物中に不純物として存在する片側または両側開環物が再閉環するので、より一層の分子量の向上効果が期待できる。

【0024】減圧下で加熱イミド化する方法の加熱条件は80～400℃が好ましいが、イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる100℃以上がより好ましく、更に好ましくは120℃以上である。最高温度は目的とするポリイミドの熱分解温度以下が好ましく、通常のイミド化の完結温度すなわち250～350℃程度が通常適用される。

【0025】減圧する圧力の条件は、小さいほうが好ましいが、具体的には $9 \times 10^4 \sim 1 \times 10^2$ Pa、好ましくは $9 \times 10^4 \sim 1 \times 10^2$ Pa、より好ましくは $7 \times 10^4 \sim 1 \times 10^2$ Paである。

【0026】このようにして得られたポリイミド樹脂はガラス転移温度を比較的低温において有するが、本発明において、樹脂組成物が特に良好な加工特性を得るためにはポリイミド樹脂のガラス転移温度は350℃以下が好ましく、より好ましくは320℃以下、特に好ましくは280℃以下である。

【0027】次に熱硬化性樹脂に関して説明する。熱硬化性樹脂をポリイミド樹脂に適量添加することにより、接着強度を上げる効果、および適度な樹脂流れ性を付与できる、即ち優れた加工性を付与する効果がある。ここで、適度な樹脂流れ性に関して説明する。本発明のポリイミド樹脂組成物はポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂の混合物からなり、半硬化状態を保っていることも可能である。例えばシート状に成形した本発明品を加熱プレスに

より積層する場合、適度に本発明の樹脂組成物が熔融・流動する状態が即ち適度な樹脂流れ性と表現される。具体的に熱硬化性樹脂に関して説明する。熱硬化性樹脂としてはビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、シアナートエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、トリアジン樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができ、これらを単独または適宜組み合わせる用いることができる。この中で、エポキシ樹脂、シアナートエステル樹脂がバランスの良い樹脂組成物を与える為好ましい。

【0028】次にエポキシ樹脂について説明する。エポキシ樹脂としては、任意のエポキシ樹脂が本発明に使用可能である。例えば、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール系エポキシ樹脂、フェノールノボラック系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック系エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック系エポキシ樹脂、ポリフェノール系エポキシ樹脂、ポリグリコール系エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリシロキサン等を用いることができる。

【0029】エポキシ樹脂の混合割合は、ポリイミド樹脂100重量部に対して、好ましくは、1～80重量部、より好ましくは5～30重量部である。少なすぎると接着強度が低くなり、多すぎると柔軟性または耐熱性が低下する。

【0030】本発明においては、前記したポリイミド樹脂と前記した熱硬化性樹脂とを組み合わせることにより、低吸水性および低温接着を可能とする優れた接着剤層を得ることができる。従って、本発明のポリイミド樹脂組成物を硬化させた場合、好ましい実施態様においては、1.5%以下、より好ましくは1.3%以下、特に好ましくは1.0%以下という優れた低吸水性を発現することを可能とする。

【0031】好ましい実施態様として、本発明のポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物は、少なくとも1種の溶媒を用いて、ポリイミド樹脂、熱硬化性樹脂を溶解することができ例えば一般に知られている各種塗布法によりシート状に成形できる。

【0032】溶媒はポリイミド樹脂および熱硬化性樹脂を溶解するものであれば特に限定されないが、樹脂組成物の硬化後の残揮発分を3重量%以下に抑えることができる種類および量が好ましい。また、経済性および作業性の点を考えて沸点が160℃以下の低沸点溶媒が好ましい。130℃以下の沸点を有する溶媒がより好ましく、さらに好ましくは、105℃以下の沸点を有する溶媒である。このような低沸点溶媒としては、好適には、テトラヒドロフラン（以下、THFと略す。沸点66

℃)、1,4-ジオキサン(以下、ジオキサンと略す。沸点103℃)、モノグライム(沸点84℃)、ジオキソラン(沸点76℃)を使用することができる。これらは、1種で使用しても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0033】さらに、本発明に用いられるポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物には吸水性、耐熱性、接着性等必要に応じて、酸二無水物などの酸無水物系、アミン系、イミダゾール系等の一般に用いられるエポキシ硬化剤、促進剤や種々のカップリング剤を併用し得る。

【0034】この溶液を樹脂フィルム、銅箔などの支持体に、直接塗布・乾燥して本発明のポリイミド樹脂またはポリイミド樹脂組成物からなる単層シートとしても良い。

【0035】また、本発明のポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物がフッ素を含有する場合は特に種々の光学用材料、光学用部品、光学用素子等に使用できる。特に、熱プレス等によりパターン形成が可能で光導波路、光半導体、光配線板、光集積回路、グレーティング、光学フィルター、光アイソレータ、光スイッチ、光結合器、光分派器、光増幅器、光合分波器等に使用できる。特に光導波路および、光導波路を使用した部品、素子に使用される。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これら実施例は、本発明を説明するものであり、限定するためのものではない。当業者は、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行い得る。

【0037】(実施例1)容量2000mlのガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド(以下、DMFという。)とジアミン成分として1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下、APBという。)を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌溶解した。さらにフラスコ内を窒素置換雰囲気下、溶液を氷水で冷却しつつ攪拌し、酸二無水物成分として1当量の3,4'-オキシジフタル酸無水物(以下、3,4'-ODPAという。)を添加した。以上のようにして、ポリアミド酸重合体溶液を得た。なお、DMFの使用量は、APB、3,4'-ODPAのモノマー仕込濃度が30重量%となるようにした。

【0038】このポリアミド酸溶液300gを、テフロン(R)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃180分、665Paで減圧加熱し、80gのポリイミド樹脂粉末を得た。

【0039】上記で得たポリイミド樹脂粉末をジオキソランに溶解し、濃度が10重量%のポリイミド樹脂溶液を得た。該溶液をポリイミドフィルム(アピカル50AH、鐘淵化学工業株式会社製)に塗布して、100℃で10分、さらに150℃で20分加熱乾燥させて厚み2

5μmの接着剤層を形成した。得られた接着剤層付き片面ポリイミドフィルムと18μm電解銅箔(三井金属製3EC-VLP箔)を温度200℃、圧力3MPaで60分間加熱し、銅張フレキシブル積層板を得た。得られた銅張フレキシブル積層板について引き剥がし強度の測定を行ったところ常態で1.0kgf/cm、PCT後で0.7kgf/cmであった。また、厚さ18μmの銅箔に該溶液を塗布して、100℃で10分、さらに150℃で20分加熱乾燥させて厚み25μmのポリイミド樹脂層を形成した。ポリイミド樹脂層を厚さ18μmの銅箔と重ね合わせ、温度200℃、圧力1MPaで60分加熱加圧し、銅箔/接着剤/銅箔積層体を得た。この積層体の両面にある銅箔をエッチングにより取り去り、単層の接着剤硬化物を得た。得られた単層の接着剤硬化物について吸水率を測定したところ0.3%であった。また、上記記載よりわかるように200℃という比較的低い温度で良好に積層できる優れた加工性を有するものであった。

【0040】(実施例2)3,4'-ODPAを3,3'-ODPAに変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。得られたサンプルの接着性は常態で1.1kgf/cm、PCT後で0.7kgf/cm、吸水率は0.4%であった。また、加工性も良好であった。

【0041】(実施例3)実施例1で得られたポリイミド樹脂粉末、ノボラック型のエポキシ樹脂(エピコート1032H60:油化シェル社製)、および硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(以下、4,4'-DDSとする)をそれぞれジオキソランに溶解し、濃度が10重量%の溶液を得た。得られたそれぞれの溶液をポリイミド、エポキシ樹脂、4,4'-DDSの重量比が90:10:3になるように混合し、ポリイミド樹脂組成物溶液を得た。実施例1と同様の操作でサンプルの作製を行った。得られたサンプルの接着性は常態で1.2kgf/cm、PCT後で0.8kgf/cm、吸水率は0.4%であった。また、加工性も良好であった。

【0042】(実施例4)実施例1で得られたポリイミド樹脂粉末、2,2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパンをそれぞれジオキソランに溶解し、濃度が10重量%の溶液を得た。得られたそれぞれの溶液をポリイミド、シアナートエステル樹脂の重量比が90:10になるように混合し、ポリイミド樹脂組成物溶液を得た。実施例1と同様の操作でサンプルの作製を行った。得られたサンプルの接着性は常態で1.2kgf/cm、PCT後で0.7kgf/cm、吸水率は0.3%であった。また、加工性も良好であった。

【0043】(実施例5)ジアミン成分のAPB(1当量)をAPB(0.95当量)および3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル(0.05当量)とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド

酸重合体溶液を得、ポリイミド樹脂粉末を得た。上記で得たポリイミド樹脂粉末から、実施例3と同様にして、エポキシ樹脂を含むポリイミド樹脂組成物溶液を得た。実施例1と同様の操作でサンプルの作製を行った。得られたサンプルの接着性は常態で1.4 kgf/cm、PCT後で0.7 kgf/cm、吸水率は0.5%であった。また、加工性も良好であった。

【0044】(実施例6) 実施例1で得られたポリイミド樹脂粉末を実施例5で得られたポリイミド樹脂粉末に変更した以外は実施例4と同様の操作でサンプルの作製を行った。得られたサンプルの接着性は常態で1.3 kgf/cm、PCT後で0.7 kgf/cm、吸水率は0.4%であった。また、加工性も良好であった。

【0045】(比較例1) プラタボンドM1276(共重合ナイロン、日本リルサン社製)を10g、エポコート828(油化シェル社製)を20g、ジアミノジフェニルサルホン1gを83gのDMFに溶解し、樹脂組成物溶液を得た。実施例1と同様の操作でサンプルの作製を行った。得られたサンプルの接着性は常態で1.3 kgf/cm、PCT後で0.2 kgf/cm、吸水率は0.4%であった。

【0046】①銅張フレキシブル積層板の引き剥がし強度の測定
引き剥がし強度の測定は、JISC 6481に準拠した。エレクトロニクス用材料の信頼性試験であるPCT

(Pressure Cooker Test) 処理の条件は、121℃、湿度100%、48時間、とした。

【0047】PCT処理後の引き剥がし強度の保持率は、PCT処理前の引き剥がし強度を F_1 とし、PCT処理後の引き剥がし強度を F_2 とし、下記式により算出した。

$$\text{PCT処理後の引き剥がし強度の保持率(\%)} = F_2 \div F_1 \times 100$$

②吸水率の測定

吸水率は、ASTM D570に基づいた測定により算出した。硬化物を150℃で30分間乾燥させたものの重量を W_1 とし、24時間蒸留水に浸した後表面を拭き取ったものの重量を W_2 とし、下記式：

$$\text{吸水率(\%)} = (W_2 - W_1) \div W_1 \times 100$$

により算出した。

【0048】

【発明の効果】本発明のポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物は、フレキシブルプリント配線板、ビルドアップ基板、TAB用テープ、リードフレーム周辺材料、積層材料として広く用いることが可能である。本発明のポリイミド樹脂およびポリイミド樹脂組成物は比較的低温、例えば、250℃程度の温度で接着可能であり、高い接着強度・耐熱性に優れており、更に1.5%以下という低吸水率を有する。また、PCT処理後の引き剥がし強度保持率が高いという利点を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AA01 AB01 AC00 AD01 AD08
AD09 AF01 AF06 AF10 AH00
AJ08 AK17 FB14 JA06 JA08
4J040 EH031 GA03 GA06 GA07
GA08 GA22 GA24 GA25 LA06
LA07 LA08 LA09 NA20
4J043 PA02 PA08 PC065 PC066
QB15 QB26 RA35 SA06 SA62
SA71 SB01 SB02 TA22 TB01
TB02 UA131 UA132 UA141
UA151 UA161 UA171 UA181
UB011 UB021 UB061 UB121
UB122 UB151 UB161 UB221
UB281 UB301 XA13 XA16
YA06 ZA02 ZA06 ZA11 ZA12
ZA46 ZB01 ZB50